

# 拡散接合メタル担体の開発

## Development of Metal Catalyst Support Applying Solid Phase Diffusion Bonding

今井 篤比古<sup>(1)</sup>  
Atsuhiko IMAI  
内海 徹<sup>(3)</sup>  
Tohru UTSUMI  
高橋 康夫<sup>(8)</sup>  
Yasuo TAKAHASHI

大谷 忠幸<sup>(2)</sup>  
Tadayuki OHTANI  
山本 恭裕<sup>(5)</sup>  
Yukihiko YAMAMOTO

糟谷 雅幸<sup>(3)</sup>  
Masayuki KASUYA  
木村 春男<sup>(6)</sup>  
Haruo KIMURA

太田 仁史<sup>(4)</sup>  
Hitoshi OHTA  
岩見 和俊<sup>(7)</sup>  
Kazutoshi IWAMI

### 抄 録

新日本製鐵では1990年にろう付け法によるメタル担体を量産化し、現在まで多くの車種に搭載してきた。従来のハニカム接合技術には十分な接合強度が得られるろう付け法が採用されてきたが、ろう付け部近傍の耐酸化性の低下や、ろう材過多時のろう蝕問題、さらにはコスト面での課題があった。新日本製鐵では上記の背景よりろう材なし接合技術の開発を推進し、ろう付けて用いる大型真空炉を活用した固相拡散接合メタル担体を開発した。メタル担体のハニカムには高耐熱性を有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼箔が使用されているが、箔表面の強固なアルミナ皮膜が拡散接合を阻害するため従来実用化が困難であった。このアルミナ皮膜を除去して安定的な接合を確保するとともに、良好な耐酸化性を有する固相拡散接合技術を開発してメタル担体に適用し、1998年に実車搭載を実現した。

### Abstract

A new metal catalyst support by solid phase diffusion bonding method was developed. Nippon Steel has mass-produced metal catalyst supports by brazing bonding since 1990 for various models of cars. The brazing bonding method has been used for bonding conventional honeycomb materials for its strong bonding capability, but it has drawbacks such as deterioration of oxidation resistance near the bonds, solder corrosion with excessive solder and high costs. With this as a background, Nippon Steel pursued possibility of solderless bonding methods, and developed a new metal catalyst support by a solid phase diffusion bonding method using a large vacuum furnace for the brazing bonding. Commercial application of the diffusion bonding method to the metal catalyst supports was difficult because of a strong alumina film, hindering diffusion bonding, formed on the surface of the highly heat-resistant Fe-Cr-Al stainless steel foil used for the support honeycomb. A new solid phase diffusion bonding method applicable to the catalyst supports was developed by removing the alumina film to secure stable bonding and providing good anti-oxidation properties. The catalyst supports manufactured by the developed method have been commercially used for cars since 1998.

### 1. 緒 言

自動車排ガス浄化触媒用メタル担体は、従来のセラミックス担体に対して浄化性能、搭載性等に優れることから、世界的な排ガス規制強化の動きの中で、近年その使用量が飛躍的に増加している。新日本製鐵では1986年よりろう付け法をベースとしたメタル担体の開発に着手し、1990年に量産を開始した<sup>1-3)</sup>。また更なる浄化性能の向上を目指し、従来のハニカム板厚50 $\mu$ mに変わる薄箔30 $\mu$ m担

体を1997年に実用化した<sup>4)</sup>。以来、新日本製鐵のメタル担体は多くの車種に搭載されている。

ろう付け法によるハニカムの接合は接合強度が充分得られ、安定的な接合品質が確保できるが、一方で、ろう付け部近傍のAl欠乏による耐酸化性の劣化や、ろう材の供給量を適性に制御することが必要であること、更には高価なろう材によるコストアップの問題などがある。従来実用化されたメタル担体の接合方法は、ろう付け以外

<sup>(1)</sup> 新素材事業部 金属箔応用商品部 マネジャー  
東京都千代田区大手町 100-8071 ☎(03)3275-8345

<sup>(2)</sup> 科学技術庁 金属材料技術研究所

<sup>(3)</sup> 名古屋製鐵所 設備部 メタル担体グループ マネジャー

<sup>(4)</sup> 技術協力事業部 技術協力管理部 マネジャー

<sup>(5)</sup> 大同機械製作所

<sup>(6)</sup> 環境・水道事業部 ホシステムグループ

<sup>(7)</sup> 新素材事業部 企画調整グループ マネジャー

<sup>(8)</sup> 大阪大学 接合科学研究所

にも機械的に保持する方法があった。しかし機械的な保持は、コスト面で有利であるが、高い耐久性能は期待できない。

新日本製鐵ではこのような背景から、ろう材なしの高性能・低コストメタル担体の開発を進め、従来の技術では困難であった、高耐熱性を有するFe-Cr-Al系ステンレス鋼箔の固相拡散接合技術の実用化に成功した。ここではFe-Cr-Al系ステンレス鋼箔の拡散接合理論と、それを活用したメタル担体の製造技術の内容について述べる。

## 2. 拡散接合によるメタル担体について

一般に拡散接合は、接合すべき材料同士を互いに密着させて高真空下で高温加熱することにより接合する。メタル担体の場合は、50  $\mu\text{m}$ 程度の板厚の平箔と波箔を渦巻き状に巻き込み、その接触部を拡散接合させるが、薄箔のため巻き込む時に過大なテンションをかけることが困難で、また外部からハニカム体に均一に面圧をかけることも困難のため、密着力を高めて拡散接合を促進することができない。またメタル担体のハニカム体は、高耐熱性の20Cr-5Al鋼箔(YUS2051)が使用されている。このような高Al含有箔の表面には強固なアルミナ皮膜が形成されており、これによって高い耐酸化性を発揮するが、同時に箔同士の拡散接合を困難にしている。以前より、拡散接合によるメタル担体の製造方法は、特許公報等で他社から提案されてはきたが、具体性に乏しく、実際に実用化されている例はなかった。

## 3. Al含有ステンレス鋼箔の拡散接合の原理

Al含有ステンレス鋼箔の拡散接合では、接合阻害因子として箔表面のアルミナ皮膜と箔表面の凹凸がある。安定した接合強度を得るためには、アルミナ皮膜を除去し、接合面でのポイド(空隙)を消失させる必要がある<sup>5)</sup>。

箔表面のアルミナ皮膜の破壊は、高温真空熱処理で箔材料中のAlを蒸発させることにより進行する。破壊された皮膜は凝集し、皮膜が除去された表面で拡散接合が進展する。但し、Alの蒸発は箔材料のAl含有量を減少させて耐酸化性を劣化させてしまうため、適切な蒸発量に抑える必要がある。

また強固な接合を達成するためには、接合面でのポイドを消失させる必要がある。このポイド消失機構の一つに空孔拡散がある。ポイドを収縮させる原子空孔の拡散流としては、図1に示すように、界面拡散、表面拡散、体拡散が考えられている<sup>6)</sup>。ポイドの表面および接合界面では、一般にバルク(結晶内)に比べて原子空孔は移動しやすい。原子の移動を助けているのは空孔であり、接合界面に移動してきた原子空孔と反対方向へ原子の移動(拡散)が生じる。ポイド表面と接合界面では、空孔の化学ポテンシャルが異なるため空孔移動により拡散が進行する。この現象によりポイドが収縮し、消滅していく。

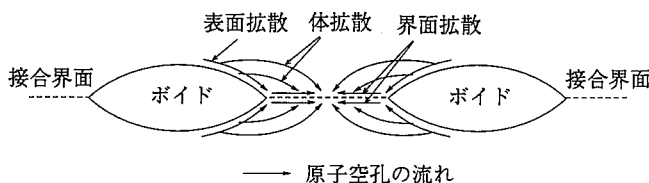


図1 拡散接合におけるポイドの収縮に寄与する原子空孔の流れ<sup>5)</sup>

## 4. 拡散接合性に対するの各種パラメーターの最適化

### 4.1 拡散接合の製造諸元

拡散接合によりメタル担体を製造する場合の主要な製造諸元としては、箔厚、箔表面粗さ、波箔の波形状、真空熱処理温度および時間、真空度などが上げられる。現実の拡散接合では、これらの因子が複雑に絡み合っていて、従来はそれぞれの相互依存関係が解明されておらず、主として熱処理条件を主眼とした技術であった。しかし、著者らの検討で拡散接合においては、熱処理条件の他に、箔材料の表面性状や波箔形状が極めて重要な因子として働いていることが明らかとなった<sup>6,7)</sup>。

### 4.2 箔材料および波箔形状の影響

平箔と波箔の接触部分を模式的に表現したのが図2である。メタル担体用ステンレス鋼箔は圧延によって製造され、その表面は圧延方向に圧延痕が存在する。箔の圧延方向(RaL)および圧延方向と直角方向(Rac)の表面粗さの一例を図3に示す。一般に、圧延方向と直角方向(幅方向)の表面粗さが粗くなる。

図4(a), (b)はそれぞれ接合部を図2の矢印の方向から見た、接合前および接合後の状態を示した概念図である。接合後には図4(b)のようなポイドが生じるが、このポイドを減少させ、小さくすることにより接合強度を増すことができる。そのためには、箔材料の表面粗さ、特に幅方向の表面粗さが重要となる。更に、箔材料の幅方向の長さ1インチ当たりのピーク数をPPIと名付け、PPIと拡散接合性の関係を調査した。その結果、図5のようにPPIが大きくなると拡散接合性が向上することが判った。

また箔厚については、より薄い箔厚のほうが平箔と波箔の接触部のなじみがよくなり、拡散接合性が向上することを確認した。

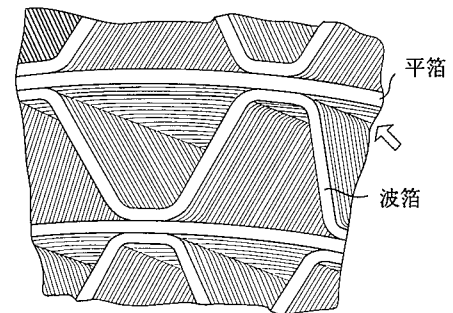


図2 平箔と波箔の接触部概念図

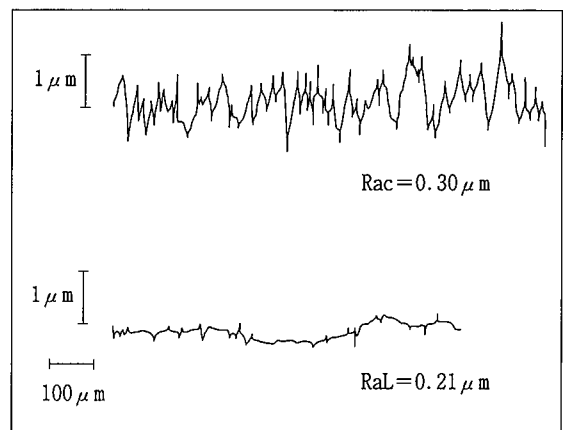
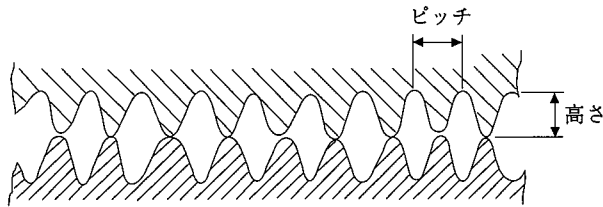


図3 箔の表面粗さ

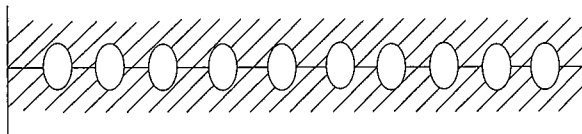
次に波箔の波形状の影響を検討した。真空熱処理においては、通常採用される $10^{-4}$ Torr程度の真空度では、残留酸素により平箔と波箔は酸化されることが判っている。平箔と波箔の接触幅が狭いと、接触部に酸素が侵入し $Al_2O_3$ を生成して拡散接合性を阻害することが考えられる。従って、拡散接合を促進するためには平箔と波箔の接触幅は大きい方が有利である。理想的には図6のような台形波とすることが望ましい。

4.3 拡散接合の製造諸元の適性範囲の解明

筆者らは、前項の箔材料および波形状の評価とともに、真空熱処理条件(熱処理温度・時間、真空度)の評価を行い、拡散接合における主要な影響因子を総合的に表して、拡散接合の製造条件を求める方法を検討した。すなわちAlの蒸発を促進して拡散接合強度を確保



(a) 拡散接合前



(b) 拡散接合後

図4 拡散接合前後の断面方向概念図

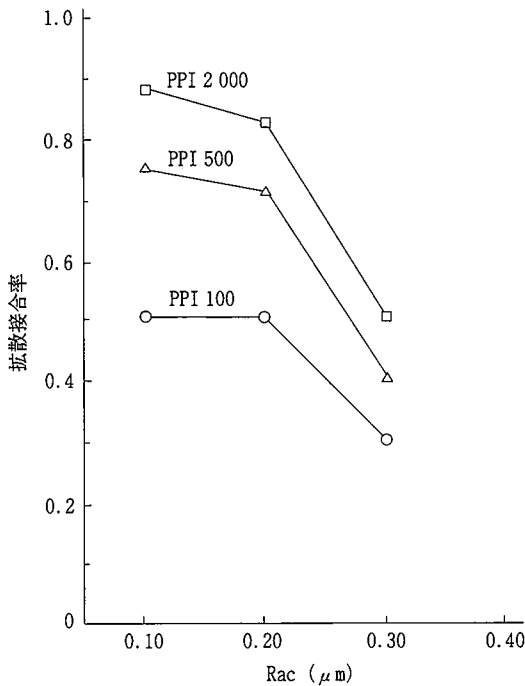


図5 PPIと拡散接合性



図6 台形波箔

するとともに、箔材料の耐酸化性も確保する製造条件を検討した。

ここで、Alの蒸発状態を表すために、新たに無次元数として $\lambda b$ を導入した。

$$\lambda b = \sqrt{\left\{ \frac{2kT \times K_1 \times \sqrt{(1/T)}}{\delta_z \times D_0 \times \exp(-Q_p/RT)} \right\} \times b} \quad \dots\dots(1)$$

但し、Alの飽和蒸気圧 $P_s$ と真空度 $P_{out}$ の間には以下の関係が成立することを実験で明らかにした。

$$P_s = K_2 \times \exp(-Q/RT) \geq 8 \times P_{out} \quad \dots\dots(2)$$

各定数は以下の通り。

$$K_1 = 6.69 \times 10^{24} (\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1/2})$$

$$K_2 = 7.52 \times 10^9 (\text{Pa})$$

$$Q = 291.0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$Q_p = 250 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$D_0 = 1.905 \times 10^{11} (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$$

$$R = 8.31 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$k = 1.38 \times 10^{-23} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$

$\delta_z$ : 平箔と波箔の平均ギャップ

また、 $\delta_z$ は箔の断面二次モーメントおよび箔表面の平均粗さに比例し、面圧に反比例することから次式で表現できる。

$$\delta_z = f(\delta f^2, F/b, Ra) \quad \dots\dots(3)$$

実験結果より(3)式は次式で近似できることが判明した。

$$\delta_z = C_1 \times \delta f^2 \times 1/(F/b) \times Ra \quad \dots\dots(4)$$

なお、 $C_1$ : 比例定数、 $\delta f$ : 箔厚(m)、箔表面平均粗さ:  $Ra$ (m) 巻き取り時のバックテンション:  $F$ (kgf)、平板と波板の接触幅:  $b$ (m)とした。

各定数と(1)式、(4)式より次式が得られる。

$$\lambda b = C \times \delta f^{-1} \times F^{1/2} \times Ra^{-1/2} \times T^{1/4} \times \exp(15000/T) \times b^{1/2} \quad \dots\dots(5)$$

( $C$ : 比例定数 $=6.8 \times 10^{-12}$ )

また、(2)式に定数を代入することで次式が得られる。

$$7.52 \times 10^9 \times \exp(-35000/T) \geq 8 \times P_{out} \quad \dots\dots(6)$$

以上のようにして導入した $\lambda b$ について、拡散接合強度および耐酸化性いずれも両立する $\lambda b$ の数値範囲を実験的に求めたところ、 $8 \leq \lambda b \leq 20$ の範囲内で良好な結果が得られた。すなわち(6)式の条件下で、 $\lambda b$ を8以上20以下の条件のもとで製造すべきことを見いだした。

この結果をメタル担体の製造工程に適用し、最適な製造条件を確立した。

5. 拡散接合メタル担体の接合構造の開発

前章では拡散接合によるメタル担体の製造条件について述べたが、次に課題となるのは、排気ガスによる急速な加熱・冷却に耐える接合構造の開発である。拡散接合メタル担体においては、平箔と波箔を巻き上げてハニカム体を形成し、外筒に組み込んで真空熱処理を行うが、そのままではハニカム体は全体接合となり、激しい熱応力に対して高い耐久性を発揮することはできない。すなわち、メタル担体が急速に加熱されると、ハニカム体の中央部のみが高温となり、主に軸方向に膨張するが、全体接合ではハニカム体が拘束されてハニカム体内部に歪みが発生し、これを繰り返すことによりハニカム体は破壊されていく。

そこで筆者らは、構造耐久性に優れる接合構造の検討を行い、図7に示す接合構造を開発した。ハニカム体内部は拡散接合により接

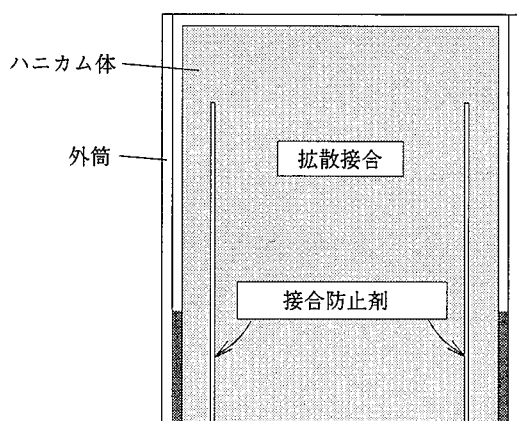


図7 拡散接合メタル担体の接合構造断面図

合するが、このとき外周部近傍に非接合部を設けることにより軸方向の膨張・収縮を容易にした。この結果、極めて高い構造耐久性が得られた。

## 6. 結 言

近年、排ガス規制はますます強化されつつあり、触媒担体は更なる性能向上と低コスト化が求められている。浄化性能の向上のため

に、触媒担体はよりエンジンに近い位置に搭載されてきており、高い構造耐久性が必要となっている。新日本製鐵ではこれまでに、より浄化性能に優れた薄箔 $30\mu\text{m}$ 担体を実車化し、さらには超薄箔 $20\mu\text{m}$ 担体を開発してきた。また更なる浄化性能の向上を目指した様々な技術の提案を行っている。

実用化した拡散接合メタル担体は、従来の接合方法を基本的に変えるもので、高い耐久性能を維持しつつろう材による欠点を解消し、低コスト化を達成した。この拡散接合技術は今後様々なハニカム商品に展開できる技術として期待される。

新日本製鐵では、これらの新技術を適用したコストパフォーマンスの高いメタル担体を実現し、今後の市場拡大をはかっていく。

## 参考文献

- 1) Takada, T., Tanaka, T.: SAE Paper. 910615, 1991
- 2) 今井篤比古 ほか: 新日鐵技報. (349), 39 (1994)
- 3) 伊藤 功 ほか: 新日鐵技報. (354), 60 (1994)
- 4) 岡崎裕一 ほか: 新日鐵技報. (360), 18 (1996)
- 5) 西口弘之, 高橋康夫: 溶接学会論文集. 3 (2), 303 (1985) 及び Takahashi, Y., Inoue, K.: Mater. Sci. Technol. 8, 953 (1992)
- 6) Takahashi, Y., Inoue, K.: Sci. Technol. Weld. Join. 4 (2), 118 (1999)
- 7) Takahashi, Y.: Sci. Technol. Weld. Join. 4 (3), 125 (1999)
- 8) 沖田耕三, 中山英明: 新材料のための接合技術. 横書店